

## STUDI PELARUTAN PERAK DENGAN HIDROGEN PEROKSIDA DAN ASAM SULFAT DALAM SISTEM ASETONITRIL/AIR

Abdul Haris<sup>1)</sup>, Agus Kuncaka<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Jurusan Kimia F MIPA, Universitas Diponegoro Semarang.

<sup>2)</sup> Jurusan Kimia F MIPA, Universitas Gadjah Mada

### ABSTRAK

Telah dipelajari pelarutan serbuk perak menggunakan  $H_2O_2$  dan  $H_2SO_4$  dalam media air dan media campuran asetonitril-air. Pelarutan serbuk perak dilakukan dengan pengadukan pada kecepatan 400 rpm selama 1,5 jam dan banyaknya Ag yang larut dianalisis dengan SSA.

Dari penelitian yang telah dilakukan diperoleh konsentrasi ion  $Ag^+$  maksimum yang larut dalam media air sebesar  $1,49 \cdot 10^{-2}$  M dan dalam media campuran 60% (v/v) asetonitril-air sebesar  $2,20 \times 10^{-2}$  M. Dengan perhitungan pelarutan perak, didapatkan energi bebas transfer standar ( $\Delta G_f^0$ ) ion  $Ag^+$  dari media air ke media campuran 60% (v/v) asetonitril-air ialah -971,94 joule  $mol^{-1}$ . Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan meningkatnya persentase asetonitril dalam media campuran asetonitril-air, maka besarnya  $\Delta G_f^0$  cenderung makin negatif, atau kelarutan ion  $Ag^+$  makin besar.

Kata kunci : perak, pelarutan, campuran asetonitril-air.

### STUDY OF SILVER DISSOLUTION USING HYDROGEN PEROXIDE AND SULFURIC ACID IN ACETONITRILE / WATER SYSTEM

#### ABSTRACT

Silver powder dissolution by  $H_2O_2$  and  $H_2SO_4$  in aqueous and acetonitrile - water media has been studied. The dissolution of silver powder was stirred at the 400 rpm for 1.5 hours and the content of soluble Ag was analysed by AAS.

It is obtained from the research that the maximum concentration of  $Ag^+$  in aqueous and 60% (v/v) of acetonitrile-water media are  $1.49 \times 10^{-2}$  M and  $2.20 \times 10^{-2}$  M, respectively. The calculation of its dissolution gives the standard free energy of transfer ( $\Delta G_f^0$ ) for  $Ag^+$  from water to 60% (v/v) acetonitril-water mixture  $-971.94$  joule  $mole^{-1}$ . The experimental result shows that increasing the percentage of acetonitrile in the acetonitrile-water mixture, the more negative of  $\Delta G_f^0$  is obtained or the more  $Ag^+$  solubility can be achieved.

Key words : silver, dissolution, acetonitrile - water mixture.

### PENDAHULUAN

#### Latar belakang masalah

Nilai ekonomis suatu logam di samping manfaatnya, pada umumnya juga berkaitan dengan kelimpahan dan cara memperoleh logam tersebut. Perak dapat dikategorikan sebagai salah satu jenis logam yang memiliki nilai ekonomis yang tinggi.

Perak dalam media air biasanya dalam keadaan runtu, potensial dekomposisinya saling berdekatan dengan logam lain dan adanya ion  $H_3O^+$  yang tereduksi menjadi  $H_2$  akan memperburuk kualitas endapan.

Beberapa keistimewaan yang dimiliki pelarut organik dalam masalah elektrede-

komposisi yaitu lebih banyak jenis ion kompleks dalam sistem pelarut organik dibanding dalam pelarut air, dan kebanyakan dalam pelarut organik membutuhkan potensial yang lebih tinggi sehingga memungkinkan berlangsungnya reaksi ion-ion logam dengan potensial elektroda mendekati nol, di samping juga untuk meningkatkan kelarutan atau menaikkan kecepatan reaksi. Penggunaan pelarut bukan air tidak hanya dalam bentuk cairan murni tetapi dapat dikombinasikan antara pelarut organik satu dengan yang lainnya atau campuran pelarut organik dengan air.

Garam-garam Perak(I),  $d^{10}$ , dapat dengan mudah diperoleh dengan penggantian ligan dalam  $AgNO_3$ , perak(I) membentuk senyawa kompleks linear dengan dua ikatan kovalen koordinasi yang antara lain dengan ligan amina, sianida, nitril dan halida, sedangkan senyawa kompleks koordinasi yang melibatkan ligan oksigen tidak biasa terjadi (Cihonski, J.L., 1982).

Larutan perak dalam media organik akan membentuk senyawa/ion kompleks yang mempunyai potensial dekomposisi saling berjauhan dengan logam-logam pengotornya, sehingga memungkinkan untuk mengambil logam perak dengan kemurnian yang tinggi.

Popovych dan Tomkins (1981) menginformasikan bahwa selama ini para peneliti selalu mengupayakan teknik untuk pemisahan dan penentuan logam Au, Ag dan Cu, dalam media bukan air, sehingga perlu untuk selalu diperbaharui dan dikembangkan terutama dalam teknik pengujian kadar.

## Tinjauan Pustaka

Studi yang dilakukan oleh Parker (1973) mengenai besarnya energi bebas transfer ion dari suatu sistem pelarut ke sistem pelarut yang lain dapat digunakan untuk proses pengendapan dan pemurnian. Studi ini dilakukan pada penggunaan senyawa nitril dalam proses hidrometalurgi. Pada umumnya kation lebih kuat tersolvasi dalam air dari pada asetonitril yang bersifat basa lebih lemah. Kation-kation seperti  $Cu^+$ ,  $Ag^+$  dan  $Au^+$  mempunyai kemampuan menyumbangkan kembali elektronnya kepada orbital  $\pi^*$  anti ikatan dari gugus nitril menghasilkan solvasi  $Ag^+$  lebih kuat dalam asetonitril dibanding dalam air.

Bila spesies zat terlarut Ag berada dalam larutan jenuh dari dua pelarut, maka energi bebas parsialnya dapat dituliskan :

$${}_wG_{Ag} = {}_wG_{Ag}^0 + RT \ln {}_w a_{Ag}$$

untuk larutan jenuh bukan air dengan zat terlarut yang sama, besarnya energi bebas parsialnya adalah :

$${}_sG_{Ag} = {}_sG_{Ag}^0 + RT \ln {}_s a_{Ag}$$

dengan w dan s berturut-turut adalah pelarut air dan bukan air.

Dalam kesetimbangan didapatkan persamaan

$$\Delta G_t^0 (Ag) = {}_sG_{Ag}^0 - {}_wG_{Ag}^0 = RT \ln \frac{{}_w a_{Ag}}{{}_s a_{Ag}}$$

## BAHAN DAN METODE

**Bahan:**  $CH_3CN$  kadar 99,5%;  $H_2SO_4$  kadar 96%;  $H_2O_2$  kadar 30%;  $HNO_3$  kadar 65%; serbuk Ag teknis; serbuk  $AgNO_3$

**Alat:** Atomic Absorption Spectrophotometer, Perkin Elmer 3170

### Penentuan kemurnian Ag

Serbuk Ag sebanyak 50 mg dilarutkan dalam 15 ml larutan  $\text{HNO}_3$  1:1, dengan pengadukan, kemudian diuapkan dengan cara pemanasan sampai hampir kering. Setelah dingin larutan dipindahkan dalam labu takar 100 ml dan diencerkan dengan akuabides sampai batas. Logam-logam yang terlarut dalam sampel dianalisis dengan SSA secara adisi standar.

### Optimasi pelarutan Ag menggunakan ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dalam media campuran asetonitril-air

Serbuk Ag sebanyak 54,0 mg dilarutkan dalam campuran  $\text{H}_2\text{O}_2$  5,0 M dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konsentrasi bervariasi) serta dilarutkan dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 M dan  $\text{H}_2\text{O}_2$  (konsentrasi bervariasi), diaduk menggunakan pengaduk magnet dengan kecepatan 400 rpm selama 1,5 jam. Selanjutnya Ag yang terlarut dianalisis dengan metode SSA secara adisi standar

### Penentuan energi bebas transfer standar ( $\Delta G_i^0$ ) ion $\text{Ag}^+$ dari media air ke media campuran asetonitril-air

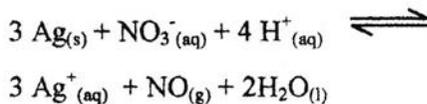
Serbuk Ag sebanyak 54,0 mg dilarutkan dalam campuran  $\text{H}_2\text{O}_2$  3,0 M dan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5 M dalam media campuran asetonitril-air dengan konsentrasi 0; 15; 30; 45 dan 60% ( $\%v/v$ ) dan diaduk menggunakan pengaduk magnet dengan kecepatan 400 rpm selama 1,5 jam.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Penentuan Kemurnian serbuk Ag

Logam-logam pengotor yang terasosiasi dalam perak umumnya adalah Cu; Fe;

Zn; dan Pb (Cihonski, J.L,1982) sehingga diperlukan pelarutan yang mampu melarutkan semua logam yang ada dalam sampel. Dalam penelitian ini digunakan asam nitrat sebagai pelarut. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut:



Dengan memperhitungkan besarnya potensial standar dari asam nitrat dan logam-logam lain yang terdapat dalam sampel, maka asam nitrat dapat melarutkan logam-logam yang ada.

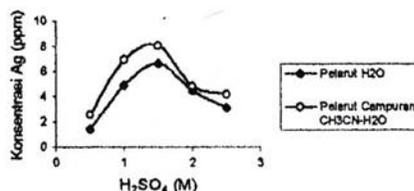
Persentase berat logam-logam pengotor disajikan pada tabel 1 berikut ini :

Tabel 1. Persentase berat logam-logam pengotor pada sampel

Jenis Logam	% (w/w)
Cu	2,67
Fe	2,32
Cd	0,66
Pb	0,21
Zn	0,09

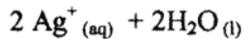
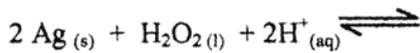
Dari hasil hitungan logam-logam pengotor yang terdapat pada sampel, maka kemurnian logam perak sebesar 94,05% ( $\%w/w$ )

Hasil optimasi pelarutan Ag menggunakan  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (konsentrasi bervariasi)- $\text{H}_2\text{O}_2$  3,0 M dalam media air dan media campuran asetonitril-air dapat dijelaskan dengan gambar sebagai berikut:



Gambar 1. Pengaruh konsentrasi  $\text{H}_2\text{SO}_4$  terhadap kelarutan Ag

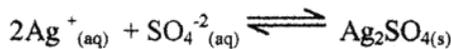
Gambar 1. menginformasikan bahwa bertambahnya konsentrasi  $H_2SO_4$  pada konsentrasi  $H_2O_2$  tetap, maka konsentrasi Ag yang terlarut meningkat dan kondisi optimum terjadi pada konsentrasi  $H_2SO_4$  1,50 M dengan Ag yang terlarut dalam media air dan media campuran asetonitril-air sebesar  $1,48 \cdot 10^{-2}$  M dan  $1,9 \cdot 10^{-2}$  M. Bila konsentrasi  $H_2SO_4$  ditingkatkan ternyata tidak memperbesar konsentrasi Ag yang terlarut. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut:



Dalam keadaan standar tetapan kesetimbangan,  $K$  dapat dihitung dengan persamaan :

$$K = \exp\left[\frac{nFE^0}{RT}\right] = 1,07 \cdot 10^{33}$$

Dengan tetapan kesetimbangan yang relatif besar dapat dinyatakan mendukung terbentuknya ion  $Ag^+$ , tetapi karena larutan mengandung ion  $SO_4^{2-}$ , maka akan terjadi reaksi :

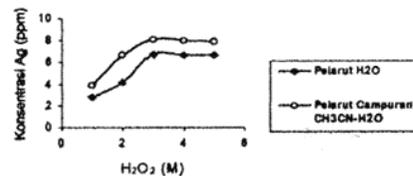


Pada keadaan kesetimbangan harga  $K$  dapat dihitung sebagai:

$$K = \frac{1}{a_{Ag^+}^2 a_{SO_4^{2-}}} = \frac{1}{K_{sp}}$$

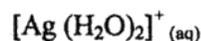
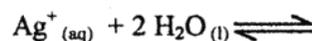
Dalam keadaan standar  $K = 6,67 \cdot 10^4$ , dapat dinyatakan bahwa garam perak sulfat adalah garam yang sukar larut, pada keadaan standar besarnya tetapan hasil kali kelarutan relatif kecil dengan harga  $K_{sp} = 1,5 \cdot 10^{-5}$ , yang berarti tidak mendu-

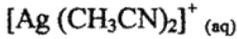
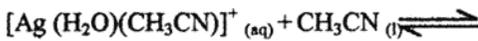
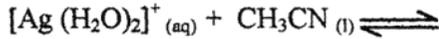
kung terbentuknya ion  $Ag^+$ , sehingga akan terbentuk endapan bila hasil kali ion-ion penyusun garam melampaui harga dari  $K_{sp}$  garam tersebut. Pada konsentrasi  $H_2SO_4$  1,5 M telah tercapai keadaan jenuh, sehingga dengan memperbesar konsentrasi  $H_2SO_4$ , justru akan mengurangi jumlah ion  $Ag^+$  yang terlarut. Hasil optimasi pelarutan Ag menggunakan  $H_2O_2$  (konsentrasi bervariasi) -  $H_2SO_4$  1,5 M dalam media air dan media campuran asetonitril-air dapat dijelaskan dengan gambar sebagai berikut:



Gambar 2. Pengaruh konsentrasi  $H_2O_2$  terhadap kelarutan Ag

Dari gambar 2 dapat dijelaskan bahwa bertambahnya konsentrasi  $H_2O_2$  pada konsentrasi  $H_2SO_4$  tetap dalam media campuran asetonitril-air menyebabkan konsentrasi Ag yang terlarut meningkat, pada kondisi optimum Ag yang terlarut  $1,90 \cdot 10^{-2}$  M terjadi pada konsentrasi  $H_2O_2$  3,0 M. Kelarutan maksimum ion  $Ag^+$  dalam media campuran asetonitril-air sebesar  $1,90 \cdot 10^{-2}$  M lebih besar bila dibandingkan dengan kelarutan Ag dalam media air yaitu sebesar  $1,49 \cdot 10^{-2}$  M. Hal ini dapat dijelaskan dengan proses pelarutan perak yang terjadi dalam media campuran asetonitril-air sebagai berikut





Pembentukan kompleks  $\text{Ag}^+$  dengan ligan  $\text{H}_2\text{O}$  tidak stabil, dan bila di dalam larutan mengandung ligan  $\text{CH}_3\text{CN}$  maka akan berkemampuan mengganti ligan  $\text{H}_2\text{O}$ , sehingga membentuk ion kompleks  $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_2]^+$  yang stabil.

Penentuan energi bebas transfer standar ( $\Delta G_t^0$ ) ion  $\text{Ag}^+$  dari media air ke media campuran asetonitril-air dihitung berdasar pada hasil kelarutan ion  $\text{Ag}^+$  dalam berbagai perbandingan media campuran asetonitril-air.

Tabel 2 Energi bebas transfer standar ion  $\text{Ag}^+$  dari media air ke media campuran asetonitril-air.

(%v/v) $\text{CH}_3\text{CN}$	$-\log[\text{Ag}^+]$	$-\Delta G_t^0$ ion $\text{Ag}^+$ (joule)
0	1,83	0,0
15	1,75	415,38
30	1,72	606,28
45	1,69	771,36
60	1,66	971,94

Dengan membandingkan besarnya energi bebas transfer standar dari media air ke media campuran asetonitril-air, maka dapat dinyatakan bahwa semakin besar persentase asetonitril dalam campuran sebagai media pelarut, didapatkan besarnya transfer energi bebas cenderung makin negatif, atau makin banyak ion  $\text{Ag}^+$  yang terlarut.

## KESIMPULAN

Kelarutan  $\text{Ag}$  maksimum dalam media air sebesar  $1,49 \times 10^{-2}$  M dan dalam media campuran 60 % (v/v) asetonitril-air sebesar  $2,20 \times 10^{-2}$  M. Dengan meningkatnya persentase asetonitril sebagai media pelarut, menghasilkan kelarutan  $\text{Ag}$  makin besar, dan berdasarkan perhitungan energi bebas transfer standar ( $\Delta G_t^0$ ) ion  $\text{Ag}^+$  dari media air ke media campuran asetonitril-air berharga makin negatif.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Cante, J.E., 1982, "Atomic Absorption Spectrometry", vol 5, Elsevier Scientific Publishing Company, San Francisco.
2. Parker, A. J., 1973, "Hydrometallurgy of Copper and Silver in Solvent Mixtures" *Search*. Vol. 4, No. 10 : 427-
3. Parker, A.J., 1972, "Solvation of Ions-Some Application", *Proceedings of Royal Australian Chemical Institute*, Vol. 39, No. 6, 163-171
4. Popovych, O., Reginald, P.I. dan Tomskins, 1981, "Non Aqueous Solution Chemistry", John Wiley & Sons, New York.
5. Sandell, E.B. dan Onishi, H., 1978, "Photometric Determination of Trace of Metal General Aspects", edisi 4, John Wiley & Sons, New York.